



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA – UFSC
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS - CFM
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

MATEUS DE LORENZI CANCELIER MAZZUCCO

ESTABELECEER PROCESSOS DE IDENTIFICAÇÃO E SEPARAÇÃO DE PLÁSTICOS
PARA A INDÚSTRIA DE REUTILIZAÇÃO E RECICLAGEM

ORIENTADOR
PROF. Dr. NITO ÂNGELO DEBACHER
CO – ORIENTADOR
Dr. EDUARDO PINHEIRO DE SOUZA

Florianópolis, Junho 2008.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA – UFSC
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS - CFM
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

MATEUS DE LORENZI CANCELIER MAZZUCCO

ESTABELECEER PROCESSOS DE IDENTIFICAÇÃO E SEPARAÇÃO DE PLÁSTICOS
PARA A INDÚSTRIA DE REUTILIZAÇÃO E RECICLAGEM

Florianópolis, Junho 2008.

MATEUS DE LORENZI CANCELIER MAZZUCCO

ESTABELECEER PROCESSOS DE IDENTIFICAÇÃO E SEPARAÇÃO DE PLÁSTICOS
PARA A INDÚSTRIA DE REUTILIZAÇÃO E RECICLAGEM

Trabalho de Conclusão de Curso de Química, executado durante o semestre de 2008/1, disciplina QMC 5510 – Estágio Supervisionado, como requisito para obtenção do grau de Bacharel em Química.

Coordenador de Estágio: Prof.^a Dra. Inês Maria Costa Brighente.

Orientador: Prof.^o Dr. Nito Ângelo Debacher.

Co – orientador: Dr. Eduardo Pinheiro de Souza.

Florianópolis, Junho 2008.

AGRADECIMENTOS

A minha mãe Maria pelo amor, carinho e força dedicados durante todo o curso;

Aos meus irmãos Bruno, Milene e a minha tia Ilzemari;

Ao orientador professor Dr. Nito Ângelo Debacher pelos conhecimentos transmitidos e pela oportunidade de desenvolver este trabalho;

Aos colegas do laboratório 214 e 216 em especial ao co-orientador Dr. Eduardo Pinheiro de Souza pelo incentivo desde o início e pela amizade.

A todos os professores que contribuíram para a minha formação;

A todos os colegas do curso de Química;

Aos servidores, funcionários e técnicos do Departamento de Química;

À UFSC.

RESUMO

Neste trabalho, a separação e identificação de misturas de plástico pós-consumo mais comumente encontrado em resíduos sólidos urbanos (RSU) foram estudados através de testes físicos como: teste de dureza e aspectos visuais, teste da chama, ponto de fusão, densidade e flotação. Pelo teste de dureza foi possível identificar os polietilenos de alta e baixa densidade, enquanto que por teste da chama foi possível identificar o poliestireno e o poli(tereftalato de etileno). Através do ponto de fusão foi possível identificar todos os diferentes polímeros utilizados nesse trabalho sendo o melhor método encontrado. Na separação por densidade foram utilizados três diferentes meios: água, solução aquosa de cloreto de sódio e solução aquosa de álcool etílico onde dos seis polímeros (PEAD, PEBD, PVC, PET, PS e PP) submetidos ao teste quatro foram separados não tendo sido possível separar o PET do PVC, pois possuem densidades muito próximas. Estes foram separados por flotação em meio aquoso utilizando 500 mg.L⁻¹ de dodecil sulfato de sódio (SDS), nitrogênio num fluxo de 127mL.min⁻¹ e tamanhos de partículas de PET $\leq 1,00$ mm e PVC $\leq 0,59$ mm.

Palavras-chave: Reciclagem, polímeros pós-consumo, flotação.

ABSTRACT

In this work, separation and identification of mixed post-consumer plastic most commonly found in municipal solid waste (MSW) were studied through physical tests such as testing the hardness and visual aspects, testing of flame, melting point, density and flotation . For the test hardness was possible to identify the polyethylene of high and low density, while per test of the flame was possible to identify the polystyrene and polyethylene terephthalate (PET). Through the melting point was possible to identify all the different polymers used in this work is the best method found. In the separation density were used by three different methods: water, aqueous solution of sodium chloride and aqueous solution of ethyl alcohol where the six polymers (HDPE, LDPE, PVC, PET, PS and PP) were subjected to four separate tests was not possible to separate the PET of PVC, as have densities very close. These were separated by floating in water using 500 mg.L⁻¹ of sodium dodecyl sulfate (SDS), a flow of nitrogen 127mL.min⁻¹ and particle sizes PET \leq 1.00 mm and PVC \leq 0.59 mm.

Keywords: Recycling, polymers post-consumer, flotation.

LISTA FIGURAS

Figura 1 - Gráfico do volume específico <i>versus</i> temperatura do comportamento térmico de um polímero amorfo e um polímero semicristalino.	16
Figura 2 - Representação esquemática dos tipos de separação.	18
Figura 3 - Separação por densidade industrial.....	19
Figura 4 - Separação automática. Utilização de sensores de identificação que separam por tipo e cor de plásticos.	21
Figura 5 - Separação manual. Sistema de catação.....	22
Figura 6 - Moinho de facas.....	22
Figura 7 - Plástico em forma de pellets.	22
Figura 8 - Tanque de lavagem.	23
Figura 9 - Lavadores e Secadores.....	23
Figura 10 - Aglutinador.	24
Figura 11 - Extrusão/Peletização com sistemas de lavagem/secagem para PET.	24
Figura 12 - Embalagem.	24
Figura 13 - Estrutura da chama.	27
Figura 14-Esquema da separação por diferença de densidade.	29
Figura 15 - Sistema utilizado no experimento de flotação: N ₂ – cilindro de nitrogênio, A – agitador magnético, P – placa porosa de vidro sinterizado, F – frasco coletor.	30
Figura 16 - Adesão de partículas sólidas a bolhas de ar em meio aquoso. S - partículas sólidas, A - bolhas de ar, L - fase aquosa.	36
Figura 17 - Fórmula estrutural do surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS).	37
Figura 18 – Representação do sistema de interação polímero + SDS.	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Densidade dos principais polímeros presentes no RSU.	19
Tabela 2 - Classificação e alguns exemplos de surfactantes.	20
Tabela 3 - Misturas hidro - etanólicas	28
Tabela 4 - Especificações técnicas da peneira.	30
Tabela 5 - Propriedades Mecânicas	32
Tabela 6 - Comportamento dos principais polímeros submetidos ao aquecimento.	33
Tabela 7 - Propriedades Físicas.	33
Tabela 8 - Quantidade do resíduo termoplástico inicial.	35
Tabela 9 - Densidade dos principais polímeros presentes no RSU.	35
Tabela 10 - Quantidade do resíduo recuperado quanto tipo de resina.	35

LISTA DE ABREVIATURAS

n – Grau de polimerização
PP – Polipropileno
PET - Poli(tereftalato etileno)
PE – Polietileno
PVC – Poli(cloreto de vinila)
CTs – Centros de Triagem
RSU – Resíduo Sólido Urbano
NBR – Norma Técnica Brasileira
PEAD – Polietileno de alta Densidade
PEBDL – Polietileno de baixa densidade Linear
Tg – Temperatura de transição vítrea
Tm – Temperatura de fusão Cristalina
PTFE - Politetrafluoretileno
EtOH – Etanol
NaCl – Cloreto de sódio
SDS – Dodecil sulfato de sódio
HCl – Ácido clorídrico
NaOH – Hidróxido de sódio
PF – Ponto de fusão
T – Temperatura
CaLS – Lignosulfonato de Cálcio

SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO	11
1.1 Definição do problema.....	11
1.2 Polímeros	11
1.3 Reciclagem.....	12
1.4 Reciclagem Mecânica de Plásticos Misturados Pós - Consumo	13
1.4.1 Técnicas de identificação rápida de termoplásticos	13
1.4.2 Técnicas para separação de termoplásticos.....	17
1.5 Aspectos Sociais e Ambientais Relacionados à Reciclagem de Polímeros	20
1.6 Outras Considerações	21
2 – OBJETIVOS.....	25
2.1 Objetivos Gerais	25
2.2 Objetivos Específicos	25
3 - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	26
3.1 Equipamentos.....	26
3.2 Reagentes	26
3.3 Metodologia 1:.....	26
3.3.1 Testes quanto ao comportamento mecânico.....	26
3.3.2 Teste da Chama.....	27
3.3.3 Ponto de Fusão.....	27
3.4 Metodologia 2:.....	28
3.4.1 Densidade.....	28
3.4.2 Flotação.....	29
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1 Propriedades Mecânicas.....	32
4.2 Teste da chama.....	32
4.3 Ponto de fusão.....	33
4.4 Separação por densidade.....	35
4.5 Flotação.....	36
5 - CONCLUSÕES.....	38
6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	39

1- INTRODUÇÃO

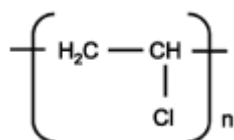
1.1 Definição do problema

A comercialização de plásticos para a reciclagem no Brasil não segue padrões pré-estabelecidos e, portanto, as empresas do ramo necessitam montar sua própria infra-estrutura para proceder à identificação e separação e desta forma aumentar a produtividade. Para tanto precisam treinar os catadores e os trabalhadores do ramo para separar os materiais podendo desta forma agregar valor ao produto. A proposta deste trabalho é estudar e avaliar processos aplicados na identificação e separação de materiais poliméricos (plásticos) provenientes de resíduos sólidos urbanos para a indústria de reutilização e reciclagem.

1.2 Polímeros

O termo plástico vem do grego e significa “adequando à moldagem”. O plástico tem definição como sendo polímeros que, embora sólidos à temperatura ambiente e estáveis nas condições de uso, em algum estágio de seu processamento tornam - se fluidos capazes de serem moldados pela ação isolada ou conjunta de calor e pressão¹.

Polímero é um composto químico de massa molecular elevado formado por muitas moléculas pequenas iguais (monômeros) ou diferentes (comonômeros, do latim *cum* = união, companhia), unidas umas a outras por ligações covalentes. Atualmente utiliza-se a expressão alto polímero (high polymer) para definir um polímero com alta massa molecular. Já os polímeros com baixa massa molecular são denominados de oligômeros (do grego *olygos* = poucas e *meros* = partes). O termo grau de polimerização (representado por n) é utilizado para indicar o número de unidades monoméricas presentes na cadeia polimérica.



O polímero cuja cadeia é constituída por átomos de carbono e hidrogênio é denominado de poliolefina e seus respectivos monômeros, de olefinas. Eles podem ser naturais ou sintéticos como o polipropileno (PP), o poli(tereftalato de etileno) (PET), o polietileno (PE), o poli(cloreto de vinila) (PVC) etc².

O polímero quanto as características de fusibilidade pode ser classificado em *termoplásticos* e *termorrígidos*. Os polímeros lineares ou ramificados, que permitem fusão por aquecimento e solidificação por resfriamento, são chamados *termoplásticos*. Os polímeros que por aquecimento ou outra forma de tratamento, assumem a estrutura tridimensional, reticulada, com ligações cruzadas, tornando-se insolúveis e infusíveis, são chamados *termorrígidos*¹.

Uma das grandes vantagens dos materiais produzidos a partir de polímeros é a possibilidade de serem reciclados ou reutilizados por várias vezes de diferentes formas para produzir diferentes materiais.

1.3 Reciclagem

A reciclagem é uma importante atividade na minimização dos resíduos resultantes da atividade humana. A idéia de reaproveitar os produtos descartados após o seu uso (resíduos pós - consumo) tem aumentado durante as últimas décadas devido a fatores ambientais, econômicos e sociais.

Os centros de triagem (CTs) de resíduos sólidos urbanos (RSU) têm um papel cada dia mais importante no processo de tratamento do resíduo (lixo) gerado no Brasil. A finalidade primária dos CTs é a de segregar os materiais descartados de forma a permitir a reutilização dos mesmos nas respectivas cadeias produtivas; seja como substituintes da matéria prima ou mesmo como novos materiais. Entretanto nem todos os produtos pós – consumo possui valor para o mercado da reciclagem, isto é, possuem reciclabilidade.

Os RSU são aqueles provenientes de atividades domiciliares, comerciais e industriais, os quais são classificados como resíduos de Classe II Não – inertes de acordo com a Norma Técnica Brasileira NBR 10.004 – Classificação de Resíduos³.

Entre os principais componentes encontrados nos RSU estão os plásticos (polímeros) cuja reciclagem pode ser classificada em quatro categorias: primária, secundária, terciária e quaternária.

Reciclagem primária: Consiste na conversão dos resíduos poliméricos industriais por métodos de processamento padrão em produtos com características equivalentes aquelas dos produtos originais produzidos com polímeros virgens. Exemplo: aparas resultantes de acabamento de produtos que são novamente introduzidas no processamento.

Reciclagem secundária: Conversão dos resíduos poliméricos provenientes dos resíduos sólidos urbanos por um processo ou uma combinação de processos em produtos que

tenham menor exigência do que o produto obtido com polímero virgem. Exemplo: reciclagem de embalagens de PP para obtenção de sacos de lixo.

Reciclagem terciária: processo tecnológico de produção de insumos químicos ou combustíveis a partir de resíduos poliméricos.

Reciclagem quaternária: processo tecnológico de produção de energia a partir de resíduos poliméricos por incineração controlada⁴.

1.4 Reciclagem Mecânica de Plásticos Misturados Pós - Consumo

A reciclagem mecânica consiste em um processo com etapas simples, tornando o custo final relativamente baixo e apresentando altos índices de aproveitamento do material processado, apresentando as seguintes vantagens:

- ✓ Organização espacial;
- ✓ Preservação e uso racional de recursos naturais;
- ✓ Conservação e economia de energia;
- ✓ Geração de empregos;
- ✓ Desenvolvimento de produtos;
- ✓ Saneamento básico e proteção de saúde pública;
- ✓ Geração de renda;
- ✓ Redução de desperdícios⁵.

Os polímeros utilizados neste trabalho foram apenas os termoplásticos devido as suas características quanto ao comportamento de fusibilidade.

1.4.1 Técnicas de identificação rápida de termoplásticos

A identificação dos diferentes materiais plásticos que compõe o RSU deve levar em conta a grande diversidade de embalagens e artigos pós – consumo que deverão passar por análise de composição.

Para uma identificação grosseira podem ser aplicados testes rápidos como teste de chama (comportamento da chama e comportamento na fusão) e comportamento mecânico.

Há limites quanto à identificação dos polímeros por meio do teste de chama, pois os resultados podem ser mascarados pela presença de substâncias tipo plastificantes que estão quase sempre presentes nos produtos pós – consumo.

Outra limitação no teste de chama está relacionada às dificuldades na distinção de polímeros de mesma família. O comportamento no teste de chama das resinas poliolefinas tipo polietileno PE e polipropileno PP é um exemplo típico desta limitação, pois é possível treinar um trabalhador a identificar e distinguir entre o odor de PE e de PP, mas não pelo comportamento na fusão e na chama, pois são idênticos. Entretanto não é possível aplicar o teste de chama entre polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de baixa densidade (PEBD) e polietileno de baixa densidade linear (PEBDL), os quais não possuem distinção quanto ao comportamento nesse tipo de teste⁶.

Outros aspectos de conhecimento geral sobre plásticos como: aparência, propriedades mecânicas identificáveis visualmente, os nichos de aplicação, os símbolos de reciclagem contidos nas embalagens e nos produtos em geral podem auxiliar a reduzir o erro proveniente da identificação através do teste da chama.

As características acima podem ser classificadas em:

1 - Códigos de identificação: utilizado em todo mundo a fim de identificar o material com que foram confeccionados, conforme abaixo:



Utilizados em garrafas para refrigerantes, óleo alimentício, fibras, etc.



Utilizados em baldes, garrafas para álcool, garrafas para produtos químicos domésticos, bombonas, tambores, tubos para líquidos e gases, filmes, etc.



Utilizado em tubos e conexões, encapamentos de cabos elétricos, lonas, esquadrias e revestimentos, equipamentos médico – cirúrgico etc.



Utilizado nas embalagens de alimentos, sacos industriais, sacos para lixo, lonas agrícolas, filmes etc.



Utilizado em embalagens para massas e biscoitos, pote de margarina, seringas descartáveis, utilidades domésticas, autopeças, etc.



Utilizados em copos descartáveis para água e café, embalagens alimentícias, revestimentos interno de geladeira, etc.



Resinas plásticas não indicadas anteriormente, produtos co-extrusados, blendas poliméricas, etc.

- 2 - Por correlação produto – polímero;
- 3 - Pelo aspecto (transparente, translúcido, etc.);
- 4 - Por meio do comportamento mecânico (rigidez e flexibilidade associadas ao som e embranquecimento na dobra, dureza, rasgo, etc.)⁷.

A mobilidade da cadeia polimérica determina a características físicas do polímero, seja este um plástico duro ou frágil, borrachoso e tenaz, ou um fluido viscoso. A mobilidade é função da agitação dos átomos nas moléculas, sendo diretamente proporcional à temperatura.

Os polímeros podem apresentar três temperaturas de transição dependendo da sua morfologia.

- a) Temperatura de transição vítrea T_g ;
- b) Temperatura de fusão cristalina T_m ;
- c) Temperatura de cristalização T_c .

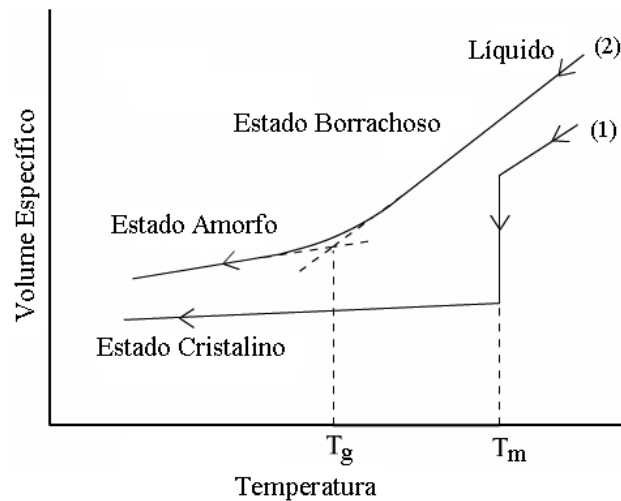


Figura 1 - Gráfico do volume específico *versus* temperatura do comportamento térmico de um polímero amorfo e um polímero semicristalino.

a) Temperatura de transição vítrea (T_g)

A temperatura de transição vítrea está associada à região amorfa dos polímeros. Abaixo da T_g , a mobilidade das cadeias macromoleculares desaparece e o material torna-se mais rígido.

b) Temperatura de fusão cristalina (T_m)

A temperatura de fusão cristalina, T_m , é aquela em que as regiões ordenadas dos polímeros, isto é, os cristalitos e esferulitos, se desagregam e fundem. Esta mudança de estado está relacionada às regiões cristalinas.⁸

O comportamento térmico dos polímeros são influenciados por dois fatores: fator estrutural e fator externo.

1- Fatores estruturais:

a) Estrutura química.

Todos os fatores que levam a um aumento das forças intramoleculares e aumente a rigidez da cadeia aumentará T_g e T_m .

b) Rigidez/Flexibilidade.

A presença de grupamentos rígidos dentro da cadeia principal vai promover a rigidez, aumentando Tg e Tm. Alguns elementos químicos como o oxigênio e enxofre podem aumentar a flexibilidade da cadeia.

3) Polaridade.

A existência de grupos polares nas macromoléculas poliméricas tende a aproximar mais fortemente as cadeias entre si, aumentando Tg e Tm.

4) Grupo lateral.

A presença de um grupo lateral volumoso, exige nível de energia maior para que a cadeia adquira mobilidade, aumentando Tg e Tm.

5) Simetria.

A presença de grupos laterais pode não aumentar tanto Tg e Tm, se estes forem simétricos com relação ao eixo da cadeia polimérica, permitindo movimentos mais equilibrados da molécula.

6) Copolimerização.

A Tm de copolímeros normalmente decai com o aumento do segundo componente.

7) Massa molecular

O aumento da massa molecular da cadeia polimérica tende a aumentar o Tg.

8) Ramificações

O impedimento espacial provocado pelas ramificações dificulta um "empilhamento" das cadeias poliméricas. Por esta razão, as forças intermoleculares que mantêm as cadeias poliméricas unidas tendem a ser mais fracas em polímeros ramificados, portanto reduzindo Tg.

2 - Fator externo:

A presença de líquidos plastificantes adicionados ou naturalmente absorvidos pelo polímero podem se alojar entre as cadeias poliméricas afastando umas das outras, reduzindo as forças de atração intermolecular, aumentando a mobilidade das cadeias, ou seja, lubrificando-as⁹.

1.4.2 Técnicas para separação de termoplásticos

As técnicas para separação de materiais termoplásticos podem ser divididas em dois tipos: separação sólido/sólido por classificação e separação sólido/sólido por seleção, conforme esquema da Figura 2 abaixo. As técnicas de separação por classificação podem ser realizadas tanto por peneiramento quanto por fluxo. Os sistemas de peneiras podem ser do

tipo peneiras fixas ou peneiras móveis e os sistemas em fluxo podem ser no sentido do fluxo ou em contra – fluxo.

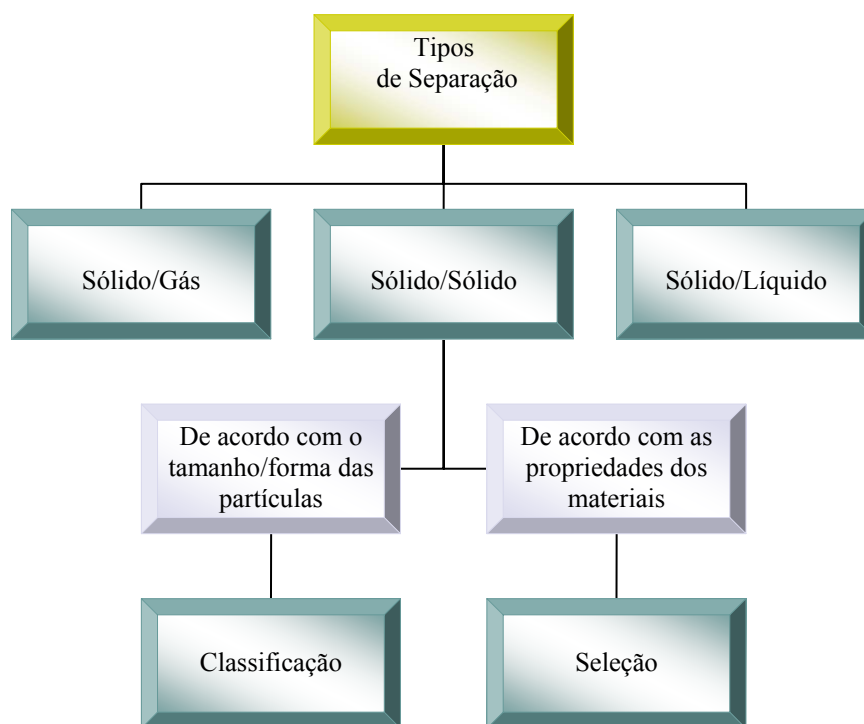


Figura 2 - Representação esquemática dos tipos de separação.
(adaptado de Michaeli & Bittner, 1996)

As propriedades dos plásticos de interesse para aplicação das técnicas de separação por seleção são:

1. Densidade;
2. Molhabilidade;
3. Propriedades elétricas;
4. Propriedades químicas;
5. Propriedades físicas em geral¹⁰.

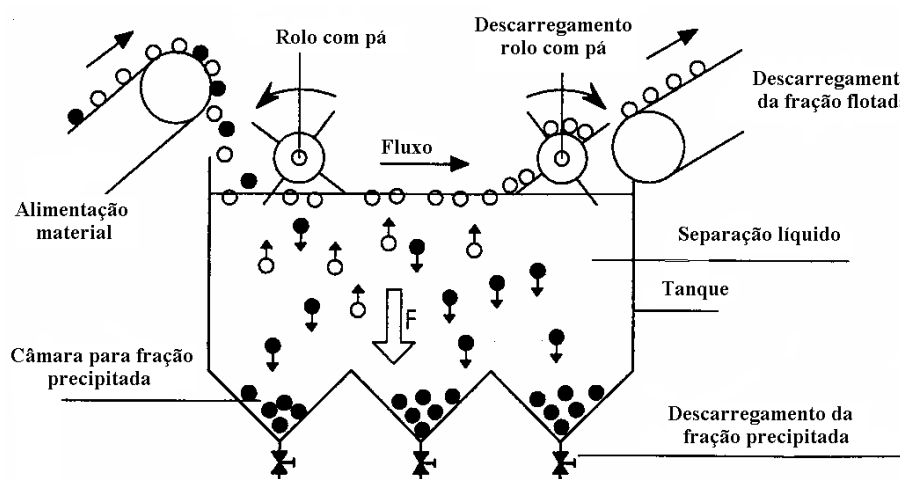
1.4.2.1 Densidade

O teste de densidade é um teste possível de ser aplicado aos polímeros devido ao fato de que a densidade de diferentes polímeros abrange uma faixa de 0,80 g/cm³, para algumas borrachas de silicone, até 2,30 g/cm³, para o politetrafluoretileno (PTFE)⁶. A tabela 1 abaixo apresenta a densidade das principais resinas termoplásticas encontradas no RSU.

Tabela 1 - Densidade dos principais polímeros presentes no RSU.

Tipo de polímero	Densidade a 20°C (g/cm ³)
PP	0,850 – 0,943
PEBD	0,915 – 0,935
PEAD	0,940 – 0,970
PS	1,04 – 1,12
PET	1,335 – 1,420
PVC	1,391 – 1,431

A técnica de separação por seleção com base nas densidades é a mais intensamente utilizada na reciclagem mecânica de RSU, devido a sua eficácia, facilidade de aplicação e baixo custo operacional¹². De modo geral as empresas de reciclagem de polímeros fazem a separação por diferença de densidade utilizando tanques com água e/ou soluções alcoólicas ou salinas.

**Figura 3** - Separação por densidade industrial.

1.4.2.2 Molhabilidade.

Outra técnica de separação é a flotação baseada na molhabilidade diferenciada das superfícies a serem separadas. A flotação é um exemplo interessante dos fenômenos da físico-química de superfície para separar misturas heterogêneas de sólidos. A seletividade da técnica de flotação está baseada na diferença de adesão das partículas hidrofílicas ou hidrofóbicas do sólido na bolha de gás. A flotação depende basicamente da criação de uma interface ar/líquido/sólido, onde a partícula sólida se encontra em equilíbrio numa bolha de gás (ar), principalmente pela hidrofobicidade de sua superfície ou como consequência da modificação de sua hidrofobicidade¹¹.

As técnicas de separação baseadas nas propriedades elétricas, químicas e de molhabilidade, entretanto, não possuem aplicações industriais quanto aos polímeros pós – consumo, pois dependem de que as superfícies destes estejam livres de impurezas. Os custos de limpeza superficial dos polímeros e tratamento dos efluentes gerados geralmente são elevados¹².

A molhabilidade ou hidrofiliicidade da superfície pode ser modificada usando surfactantes.

Surfactantes são compostos que possuem atividade na superfície da interface entre duas fases, tais como ar-água, óleo-água, e na superfície dos sólidos. São conhecidos também como agentes tenso-ativos. Estes compostos caracterizam por possuir duas regiões distintas na mesma molécula: uma região polar (hidrofílica) e outra região não-polar (hidrofóbica). Os surfactantes podem ser iônicos ou neutros, encontrados na natureza ou sintéticos¹³.

Tabela 2 - Classificação e alguns exemplos de surfactantes.

Surfactante	Fórmula	classificação
Brometo de Hexadeciltrimetilamônio	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$	catiônico
Dodecilsulfato de sódio	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4^-\text{Na}^+$	aniônico
Propionato de N-alkil-N,NDimetil-β-amônio	$\text{CH}_3^-(\text{CH}_2)_n\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2$	zwitteriônico
N-alkilfenol-m-polioxietileno	$\text{CH}_3^-(\text{CH}_2)_n\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{O)mH}$	Não-iônicos

1.5 Aspectos Sociais e Ambientais Relacionados à Reciclagem de Polímeros

Os polímeros são considerados os grandes vilões ambientais, pois podem demorar séculos para se degradar e ocupam grande parte do volume dos aterros sanitários, interferindo de forma negativa nos processos de compostagem e de estabilização biológica. Além disto, os

resíduos poliméricos quando descartados em lugares inadequados, como lixões, rios, encostas, etc., causam um impacto ainda maior ao meio ambiente. Vários aspectos motivam a reciclagem nos RSU entre eles:

- economia de energia;
- preservação de fontes esgotáveis de matéria – prima;
- redução de custos com disposição final do resíduo;
- aumento da vida útil dos aterros sanitários;
- redução de gastos com a limpeza e a saúde pública⁴.

Além da contribuição ao problema de impacto ambiental a reutilização e a reciclagem dos plásticos podem contribuir também para os problemas sociais, a partir da aplicação destes plásticos para a produção de materiais para construção civil para população de baixa renda como, lajotas, tijolos, telhas etc.

1.6 Outras Considerações

A reciclagem de RSU termoplásticos pode ser realizada adequando-se uma determinada seqüência de etapas adequadas às características gerais das embalagens e dos artigos pós - consumo e às necessidades do processamento. Nesta seqüência podem ser incluídas as técnicas de separação, moagem, lavagem, secagem, aglutinação, extrusão e embalagem.

1) *separação do resíduo polimérico*: através dessa etapa é necessário limitar as impurezas a níveis inferiores a 1% m/m. A presença de macrocontaminantes, como vidro, papel, metal ou outros polímeros pode alterar as propriedades do polímero.

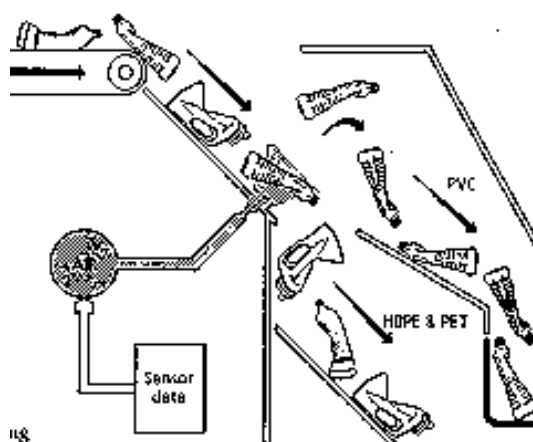


Figura 4 - Separação automática. Utilização de sensores de identificação que separam por tipo e cor de plásticos.



Figura 5 - Separação manual. Sistema de catação.

2) *moagem*: feito em moinhos de facas rotativas e peneirado na forma de “pellets” antes do reproprocessamento.



Figura 6 - Moinho de facas.



Figura 7 - Plástico em forma de pellets.

3) *lavagem*: depois de moído o polímero é lavado em tanques contendo água ou solução de detergente aquecido.



Figura 8 - Tanque de lavagem.

4) *secagem*: etapa importante para evitar a hidrólise de alguns polímeros (poliésteres ou poliamidas). O resíduo de detergente pode agir como catalisador na hidrólise. O máximo de umidade residual tolerável para as poliolefinas é cerca de 1% m/m e para os poliésteres ou as poliamidas deve ser inferior a 0,02% m/m . Pode ser feita por processo mecânico e/ou térmico.

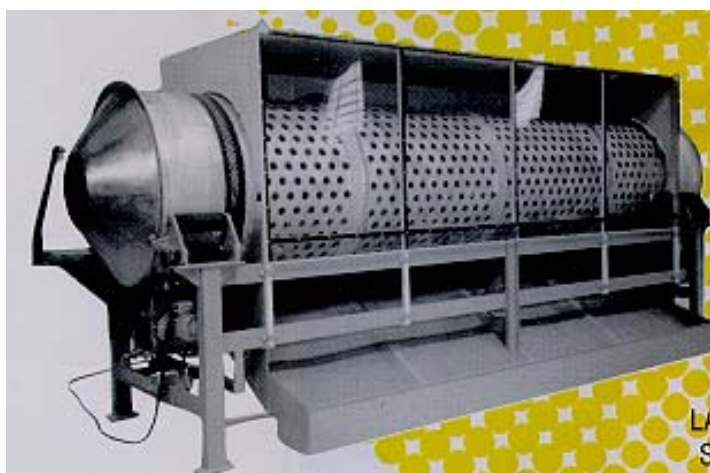


Figura 9 - Lavadores e Secadores.

5) *aglutinação*: os fragmentos são conduzidos para o aglutinador, equipamento formado por um cilindro constituído de uma hélice com facas, que giram em alta rotação. O aglutinador também é utilizado para colocação de aditivos como antioxidantes, plastificantes, cargas de reforço, agente de acoplamento etc., dependendo da aplicação final.



Figura 10 - Aglutinador.

6) *extrusão*: Os fragmentos plásticos lavados e bem secos são colocados em uma extrusora, que funde e torna esses resíduos homogêneos, além de filtrar e reter possíveis impurezas residuais presentes, através de telas de aço inoxidável.



Figura 11 -

Extrusão/Peletização com sistemas de lavagem/secagem para PET.

7) *embalagem*: O plástico granulado reciclado é então embalado em sacos de 25 kg e posteriormente pesado para ser vendido⁴.



Figura 12 - Embalagem.

2 – OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

Estabelecer processos para identificar e separar plásticos provenientes de RSU e industriais usados na indústria de reutilização e reciclagem.

2.2 Objetivos Específicos

- Montar um sistema de identificação para os diferentes plásticos comerciais;
- Montar um sistema de separação, manual e mecânica por equipamentos auxiliares.

3 - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1 Equipamentos

O pH-metro utilizado para ajuste e leitura do pH foi da marca TECNAL, modelo pH - Meter TEC-2. Para determinação do ponto de fusão foi utilizado o aparelho Melting Point 498. As massas dos reagentes foram pesadas numa balança analítica BEL Engineering, modelo Bel Mark 210A. Os polímeros foram triturados num liquidificador, marca Mallory e peneirados em peneiras GRANUTEST, marca TELASTEN. As soluções foram aquecidas e permaneceram agitadas numa chapa de aquecimento/agitador magnético MICROQUÍMICA, modelo MQAMA-301. As amostras foram secas numa estufa de secagem e esterilização modelo 315SE da marca FANEM. A flotação foi realizada no sistema montado para esta finalidade.

3.2 Reagentes

Seis diferentes tipos de plásticos pós – consumos foram escolhidos: polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno de alta densidade (PEAD), poli (tereftalato de etileno), poli (cloreto de vinila) (PVC), polipropileno (PP) e o poliestireno (PS). O tamanho utilizado foi de 0,5 cm – 1,5 cm.

Os reagentes utilizados na separação por densidade foram álcool etílico absoluto P.A EtOH (Nuclear), cloreto de sódio, NaCl (Grupo Química) e água. O agente usado para molhar na flotação foi o dodecil sulfato de sódio, SDS (Nuclear) P.A. O ácido clorídrico, HCl (Nuclear) e hidróxido de sódio, NaOH (Nuclear) foram utilizados para ajustar o pH.

3.3 Metodologia 1:

3.3.1 Testes quanto ao comportamento mecânico.

Os testes para avaliar o comportamento mecânico realizados foram relacionados com o embranquecimento e dureza dos polímeros. Após a lavagem e secagem das amostras separadamente, as mesmas foram cortadas em tamanhos de aproximadamente 2 cm.

Embranquecimento:

As amostras foram dobradas algumas vezes observando o embranquecimento na dobra da superfície de cada polímero.

Dureza:

As amostras foram submetidas ao risco da unha humana e observando a superfície de cada polímero.

3.3.2 Teste da Chama

A figura 13 abaixo mostra o comportamento da chama a fim de compreender as operações envolvidas nos ensaios de coloração de chama.

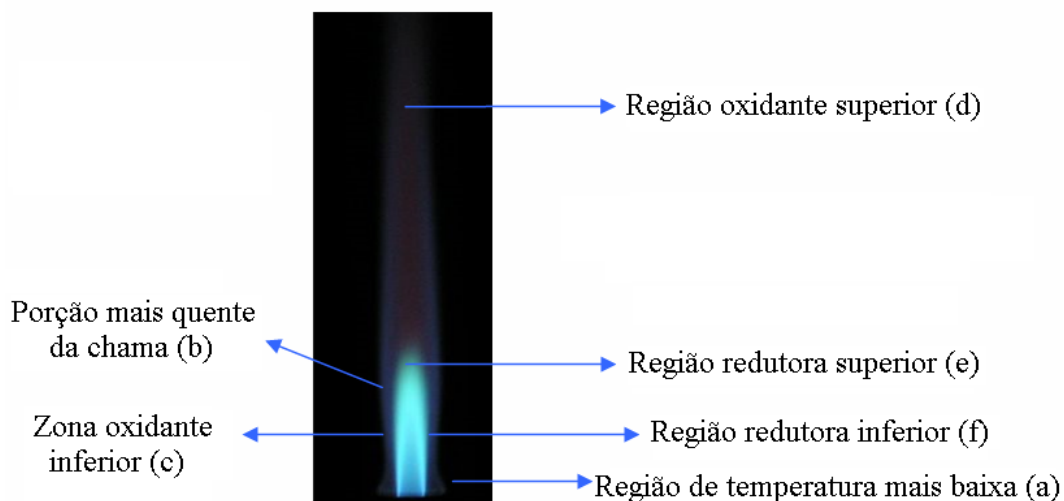


Figura 13 - Estrutura da chama.

A primeira etapa foi limpar a pinça inteiramente por imersão em ácido clorídrico concentrado em um vidro de relógio e, então, aquecido na região de fusão (b) da chama de Bunsen. A pinça está limpa quando não transmite cor a chama. A segunda etapa foi cortar as amostras em tamanhos de aproximadamente 0,5 cm. A pinça então com a amostra é introduzida na região (b) e, então, se observa a cor transmitida à chama. O procedimento foi realizado para os seis polímeros¹⁵.

3.3.3 Ponto de Fusão

Para a determinação do ponto de fusão foi utilizada uma quantidade mínima de material polimérico e feito à leitura em ordem crescente de ponto de fusão. A temperatura foi controlada em uma taxa de aproximadamente (10°C/min). Cerca de 10°C abaixo do ponto de fusão da literatura foi diminuída a intensidade do aquecimento de modo que a temperatura suba muito lentamente (1° C/minuto) para garantir uma boa leitura. Foi então anotado o valor quando a amostra começou a fundir.

3.4 Metodologia 2:

3.4.1 Densidade

Esta técnica tem o objetivo de separar os diferentes polímeros por diferença de densidade. Para realização do “teste de densidade” foram utilizadas três meios: água da torneira, soluções aquosas de cloreto de sódio e álcool etílico. Conforme a figura 15 pode ser separada quatro frações nesses três meios.

Amostras:

Foram recolhidas amostras de PP, PET, PEBD, PEAD, PVC e PS e lavadas com água e detergente para retirar contaminantes como papel, adesivo entre outros para não dificultar passos posteriores. Em seguida as amostras foram cortadas em tamanhos de 1,0cm – 1,5cm.

Preparo das soluções:

Através da tabela 3 abaixo foram preparadas às soluções de álcool etílico nas densidades de $0,910 \text{ g.cm}^{-3}$ e $0,930 \text{ g.cm}^{-3}$. Foi considerada a densidade da água como $1,000 \text{ g.cm}^{-3}$ e do álcool etílico $0,790 \text{ g.cm}^{-3}$.

Tabela 3 - Misturas hidro - etanólicas

Densidade D^{20°	% em peso etanol	% em volume etanol
0,93272	42	49,51
0,93062	43	50,6
0,92849	44	51,6
0,92636	45	52,6
0,92421	46	53,7
0,92204	47	54,7
0,91986	48	55,8
0,91766	49	56,8
0,91546	50	57,8
0,91322	51	58,8
0,91097	52	59,8
0,90872	53	60,8

Para o cloreto de sódio foi preparada uma solução saturada (35,8 g/100 mL a $\approx 25^\circ\text{C}$) com $d = 1,2 \text{ g.cm}^{-3}$.

Após o preparo das soluções as amostras foram cuidadosamente misturadas com água e colocadas num béquer de 1L e ali deixadas por 10 minutos. Alguns resíduos de plástico com a densidade menor do que da água da torneira foram lançadas à superfície enquanto os resíduos de plástico com a densidade superior a água da torneira depositou-se no

fundo do béquer. Os plásticos que foram separados foram lavados com água e secos na estufa para posterior pesagem e realização do balanço de massas. Para separar ainda mais os plásticos de baixa densidade do grupo de plásticos de alta densidade em subgrupos, a água da torneira foi substituída por uma solução aquosa de álcool etílico e uma solução aquosa de cloreto de sódio. A figura 14 a seguir descreve a separação por densidade.

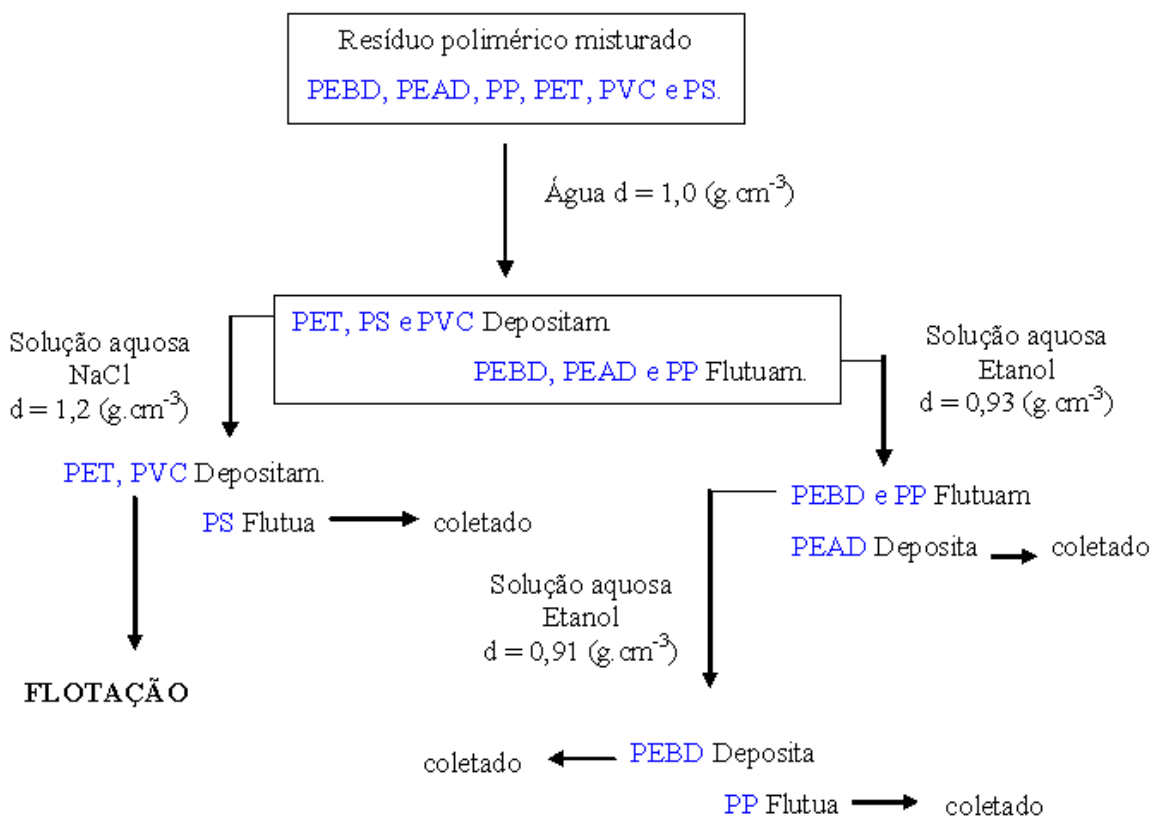


Figura 144-Esquema da separação por diferença de densidade.

3.4.2 Flotação

A flotação foi utilizada para separar o PET do PVC já que não foi possível separá-los por diferença de densidade, pois os mesmos possuem valores de densidade muito próximos. Através de uma placa porosa de vidro sinterizado um fluxo de bolhas de gás é formado dentro do tubo onde se encontram as partículas. As partículas de PVC aderem-se as bolhas e sobem para a superfície onde podem ser coletadas.

Os experimentos de flotação foram realizados em um sistema montado para esta finalidade conforme figura 15.

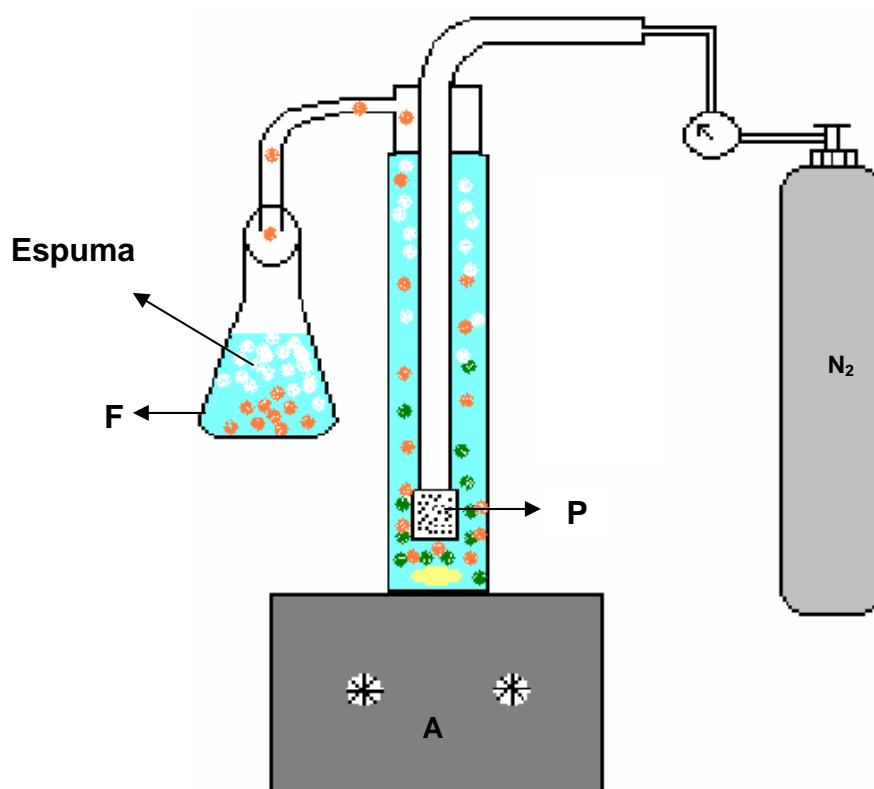


Figura 155 - Sistema utilizado no experimento de flotação: N₂ – cilindro de nitrogênio, A – agitador magnético, P – placa porosa de vidro sinterizado, F – frasco coletor.

● Partículas de PVC, ● Partículas de PET.

Etapa 1: Limpeza e secagem das amostras de PVC e PET para remover resíduos.

Etapa 2: As amostras foram trituradas e passadas na peneira para classificar os tamanhos das partículas. O tamanho das partículas foi de $1,00 \text{ mm} \geq \text{PET}$ e $0,59 \text{ mm} \geq \text{PVC}$ conforme tabela 4.

Tabela 4 - Especificações técnicas da peneira.

	PET	PVC
ABNT	18	30
Abertura (mm)	1,00	0,59
Tyler	16	28

Etapa 3: As amostras foram submetidas ao tratamento com solução 2% m/m NaOH com agitação constante de 500 rpm e temperatura variando de 60 - 80°C durante 30 minutos para remover impurezas da superfície.

Etapa 4: As amostras foram lavadas com água para remover resíduos do tratamento alcalino.

Etapa 5: Para a flotação foi montado um sistema para esta finalidade (figura 16) e preparada uma mistura PVC/PET com PVC (10% m/m) utilizando um surfactante aniônico (SDS); o pH foi ajustado para 11 com soluções de NaOH $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e HCl $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, foi mantido

uma agitação constante de 1000 rpm; o gás utilizado foi N_2 com um fluxo de $127 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ durante 1,15h e feito os ajustes para as condições de operação da parte experimental.

Etapa 6: O material recuperado foi lavado, secado, pesado e determinado o ponto de fusão.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Propriedades Mecânicas

A tabela 5 descreve os resultados dos testes realizados para avaliar as propriedades mecânicas.

Tabela 5 - Propriedades Mecânicas

Polímero	Embranquecimento	Dureza
PEAD	Positivo	Positivo
PEBD	Negativo	Positivo
PVC	Positivo	Negativo
PP	Positivo	Negativo
PS	Positivo	Negativo
PET	Negativo	Negativo

O teste de dureza mostrou uma característica particular do polietileno, neste caso para o de baixa e alta densidade. Estes dois polímeros quando levados ao teste do risco da unha humana ficam marcados, o que os difere dos outros quatro polímeros mostrando-se um teste bastante eficaz e rápido para a identificação.

Quanto ao teste de embranquecimento esse teste não trouxe resultados significativos já que dos seis polímeros testados, quatro apresentaram essa característica dificultando a identificação.

4.2 Teste da chama

A tabela 6 mostra o comportamento dos polímeros submetidos ao aquecimento. Os resultados foram avaliados segundo a inflamabilidade, aspecto da chama e comportamento do material. Este método de identificação forneceu pistas que auxilia a identificação do material analisado. O item “odor” não foi analisado devido à possível liberação de gases tóxicos.

Tabela 6 - Comportamento dos principais polímeros submetidos ao aquecimento.

Polímero	Inflamabilidade	Aspecto da Chama	Observação
PET	Queima-se rapidamente e mantém a chama.	Amarela	Funde facilmente, e goteja.
PEAD	Queima-se rapidamente e mantém a chama.	Amarela	Funde facilmente, e goteja.
PEBD	Queima-se rapidamente e mantém a chama.	Amarela	Funde facilmente, e goteja.
PP	Queima-se rapidamente e mantém a chama.	Amarela	Funde facilmente, e goteja.
PVC	Difícil de queimar, extinguindo-se a chama logo em seguida.	Amarela com toques verdes na base	Funde e carboniza-se.
PS	Queima-se rapidamente e mantém a chama	Amarela com muita fumaça fuliginosa	Funde e goteja

Este ensaio mostrou-se útil para a identificação do PS e do PVC. Para os outros polímeros os resultados obtidos não foram úteis para a identificação. No caso do PS no item “aspecto da chama” este polímero apresentou muita fumaça fuliginosa característica da queima de aromáticos que o identifica. Já para o PVC a característica marcante foi a emissão de toques verdes na base da chama mostrando a presença de cloro na sua estrutura química.

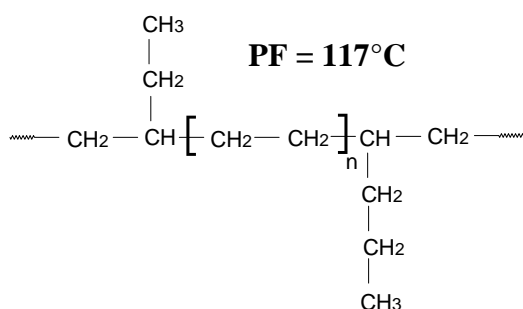
4.3 Ponto de fusão

Os resultados obtidos apresentados na tabela 7 mostraram-se coerentes com os dados da literatura.

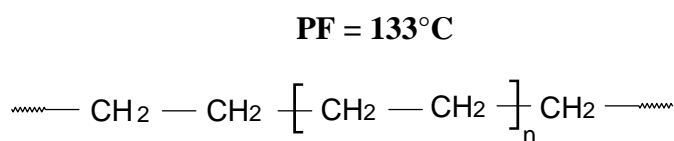
Tabela 7 - Propriedades Físicas.

Polímero	T. Fusão Teórico (°C)	T. Fusão Experimental (°C)
PEBD	110	117
PEAD	135	133
PP	165	171
PS	235	230
PET	256	255
PVC	273	270

Polietileno de baixa densidade



Polietileno de alta densidade

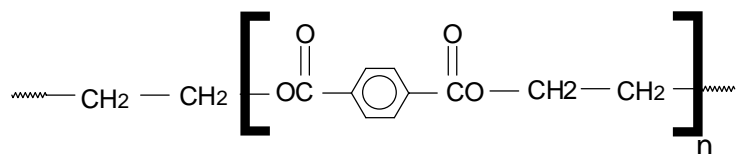


As ramificações dificultam a compactação das cadeias poliméricas. Por esta razão, as forças intermoleculares que mantêm as cadeias poliméricas unidas tendem a ser mais fracas em polímeros ramificados e com isso a T_m diminui (diminuição do grau de cristalinidade)⁸.

PEBD – mais ramificado, com T_m variando de 20 a 25°C.

PF = 255°C

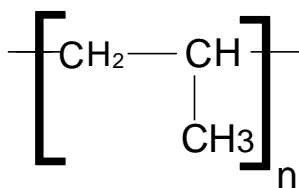
Poli(tereftalato de etileno)



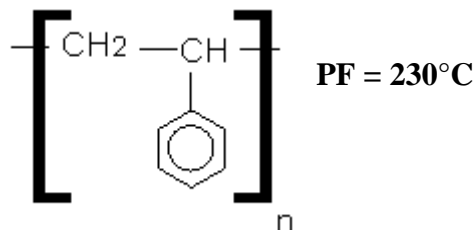
A presença de grupamentos rígidos dentro da cadeia principal promove a rigidez, aumentando T_g e T_m ⁹.

Polipropileno

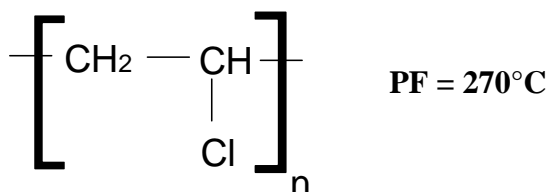
PF = 173°C



Poliestireno



Poli(cloreto de vinila)



A presença de um grupo lateral volumoso tende a ancorar a cadeia polimérica, exigindo maiores níveis de energia para que a cadeia adquira mobilidade, aumentando T_g e T_m ⁹.

O ponto de fusão mostrou-se o melhor teste para identificar todos os diferentes polímeros utilizados nesse trabalho.

4.4 Separação por densidade

A tabela 8 abaixo apresenta a quantidade em massa (g) de resíduo termoplástico inicial utilizado na separação por densidade.

Tabela 8 - Quantidade do resíduo termoplástico inicial.

Resíduo Termoplástico	Massa inicial(g)
PET, PS, PVC, PEBD, PEAD e PP	141,8

Tabela 9 - Densidade dos principais polímeros presentes no RSU.

Tipo de polímero	Densidade a 20°C (g/cm³)
PP	0,850 – 0,943
PEBD	0,915 – 0,935
PEAD	0,940 – 0,970
PS	1,04 – 1,12
PET	1,335 – 1,420
PVC	1,391 – 1,431

Após realizar o “teste de densidade” foi feito o balanço de massa e obteve-se os resultados expressos na tabela 10 abaixo.

Tabela 10 - Quantidade do resíduo recuperado quanto tipo de resina.

Resíduo termoplástico	Massa inicial (%)	Resíduo recuperado (%)
PP	31	100
PET	6	0,0
PS	7	100
PVC	35	0,0
PEBD	8	100
PEAD	13	100
Total		58

O PET e o PVC não foram possíveis separar por esta técnica devido esses polímeros terem as densidades muito próximas. Ao final chegou-se a um valor de 58% de recuperação da massa inicial. A flotação então foi a alternativa para separar estes dois polímeros.

4.5 Flotação

Os subgrupos PET e o PVC foram submetidos ao processo de flotação seletiva, pois sua separação não foi possível por densidade. O teste de flotação mostrou-se que a separação do PET/PVC pode ser realizada em meio aquoso sem adição de tenso-ativos desde que o tamanho da partícula seja diferente.

Nas condições usadas nesse trabalho com fluxo de nitrogênio de $127 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, tamanho da partícula de $0,59 \text{ mm} \geq \text{PVC}$ e $1,00 \text{ mm} \geq \text{PET}$ a porcentagem de separação foi de 63 %, sendo que o material flotado foi o PVC.

A flotação do PVC foi preferencial nas condições utilizadas devido o tamanho das partículas serem menores do que a do PET.

O processo de adesão de partículas de PVC às bolhas de ar é representado no esquema da figura 16.

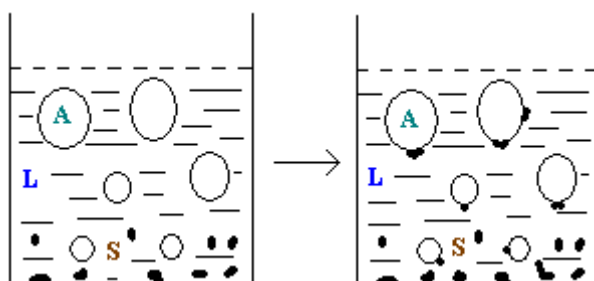


Figura 166 - Adesão de partículas sólidas a bolhas de ar em meio aquoso. **S** - partículas sólidas, **A** - bolhas de ar, **L** - fase aquosa.

A adição do surfactante SDS, figura 17 interfere diretamente nas superfícies dos dois polímeros de maneira idêntica não contribuindo de forma significativa para a separação do mesmo.

As moléculas de SDS se adsorvem na superfície de ambos os polímeros, conforme figura 18, expondo seus grupos polares orientadas para a fase aquosa, tornando a superfície do polímero mais hidrofílico e causando assim uma maior molhabilidade.

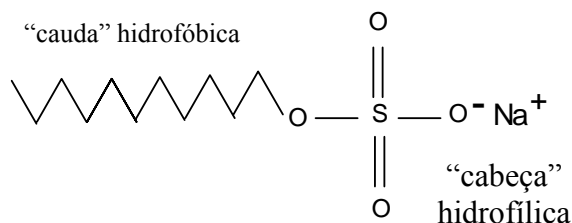


Figura 177 - Fórmula estrutural do surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS).

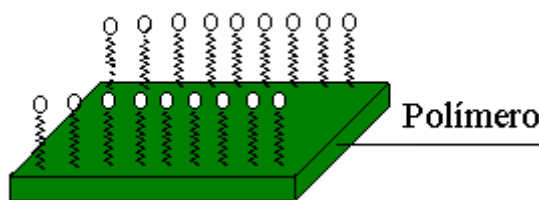


Figura 188 – Representação do sistema de interação polímero + SDS.

A recuperação de PVC no sistema de flotação foi de 63% neste trabalho. Em estudo realizado por (Pongstabodee et al, 2007)¹⁴ a recuperação de PVC foi de 98,7% usando o surfactante lignosulfonato de cálcio (CaLS) em meio básico. O surfactante CaLS em meio alcalino sofre dissociação com relação ao próton do grupo OH fenólico, enquanto que o SDS não apresenta hidrogênios ionizáveis, com isso não influencia o meio com a variação do pH. No trabalho realizado por (Pongstabodee et al, 2007)¹⁴ em $\text{pH} = 11$ o PET é depositado enquanto o PVC é flotado. A razão desta separação é devido ao aumento da molhabilidade do PET com o aumento do pH. A máxima diferença observada pelos autores entre a molhabilidade do PET e do PVC é a $\text{pH} = 11$.

A principal diferença entre o método apresentado na literatura e o método desse trabalho, é que na literatura o PET e o PVC são separados utilizando surfactante em meio alcalino, $\text{pH} = 11$, enquanto no presente trabalho o PET e o PVC pode ser separado em meio aquoso por diferença de granulometria. Considerando que no processo de moagem dos polímeros o PVC é mais facilmente triturado enquanto que o PET possui uma resistência maior que o PVC. No mesmo processo de moagem o PVC acaba resultando em partículas menores facilitando a separação.

5 - CONCLUSÕES

Neste trabalho a separação de misturas de plástico pós-consumo, ou seja, (PET, PEAD, PEBD, PVC, PP e PS) disponíveis em RSU foram identificados e separados pela combinação de diferentes técnicas como: resistência mecânica, teste da chama, ponto de fusão, densidade e flotação.

- Entre os vários testes de identificação empregados o mais útil foi o ponto de fusão cujos valores se adequam aos valores da literatura.
- Nos testes de separação utilizando a densidade foi obtido 58% de recuperação em massa entre os diferentes polímeros PEAB, PEBD, PP e PS.
- A separação do PET e PVC por flotação usando SDS foi de 63% de PVC.

A principal diferença entre o método apresentado na literatura e o método desse trabalho, é que na literatura o PET e o PVC são separados utilizando surfactante em meio alcalino, $\text{pH} = 11$, enquanto no presente trabalho o PET e o PVC pode ser separado em meio aquoso por diferença de granulometria. Considerando que no processo de moagem dos polímeros o PVC é mais facilmente triturado enquanto que o PET possui uma resistência maior que o PVC. No mesmo processo de moagem o PVC acaba resultando em partículas menores facilitando a separação.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MANO, Eloísa Biasotto. **Introdução a Polímeros**. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 1985. 11 p.
2. NOGUEIRA, André Lourenço; MACHADO, Ricardo Antonio Francisco; SCHLISTING, Rodrigo. **Polímeros e Reações de Polimerização**. Florianópolis, 2002.
3. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.004**: Resíduos Sólidos. Rio de Janeiro, 1987.
4. SPINACÉ, Márcia Aparecida da Silva; PAOLI, Marco Aurélio. A Tecnologia da Reciclagem de Polímeros. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 1, p. 2-12, jan./feb. 2005.
5. CALDERONI, Sabetai. **Os bilhões perdidos no lixo**. 3. ed. São Paulo: Humanitas. FFLCH/USP, 1999. 25 p.
6. BRAUN, Dietrich. **Simple methods for identifications of plastics**. Munich: Ed Hanser, 1999. 30-46 p.
7. MANRICH, S.; FRATTINI, G.; ROSALINI, A.C. **Identificação de polímeros: uma ferramenta para a reciclagem**. São Carlos: EDUFSCcar, 1997.
8. MANO, Eloísa Biasotto. **Polímeros como materiais de engenharia**. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 1991. 23-25 p.
9. Disponível em: <<http://www.ee.pucrs.br/~jfazzi/Materiais/MateriaisP3.pdf>>. Acesso em 13 abr. 2008.
10. MICHAELI, W.; BITTNER, M. **Classification. In: Recycling and recovery of plastics**. Munich: Hanser, 1996. 231 p.
11. DEBACHER, Nito Ângelo. **Especialização em Processos Têxteis. Físico-Química e Fenômenos de Superfície**. UFSC/SENAI, Florianópolis. 35 – 42 p.
12. SHENT H.; PUGH R.J; FORSSBER, E. A review of plastics waste recycling and the flotation of plastics. **Resources, Conservation & recycling**, 1999, v.25, 85 – 109 p.
13. SHAW, Duncan.J. **Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies**. tradução: Maar, J.H. São Paulo: Edgard Blücher, 1975.
14. PONGSTABODEE, Sangobtip; KUNACHITPIMOL, Napatr; DAMRONGLERD, Somsak. Combination of three sink – float method and selective flotation technique for separation of mixed post – consumer plastic waste. **Waste Management**, Tailândia, 2007.

15. VOGEL, Arthur .Israel. **Química Analítica Qualitativa**. São Paulo: Mestre Jou, 1981.
156 p.